

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-277330
(P2002-277330A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
G 0 1 K 1/08		G 0 1 K 1/08	P 2 F 0 5 6
C 2 3 C 16/01		C 2 3 C 16/01	4 G 0 7 7
	16/26	16/26	4 K 0 3 0
	16/38	16/38	
C 3 0 B 11/00		C 3 0 B 11/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-72795(P2001-72795)

(22)出願日 平成13年3月14日(2001.3.14)

(71)出願人 000136561
株式会社フルヤ金属
東京都豊島区南大塚2丁目37番5号
(72)発明者 伊能 正郎
東京都豊島区南大塚2丁目37番5号 株式
会社フルヤ金属内
(72)発明者 澁谷 和孝
東京都豊島区南大塚2丁目37番5号 株式
会社フルヤ金属内
(74)代理人 100090619
弁理士 長南 満輝男 (外2名)

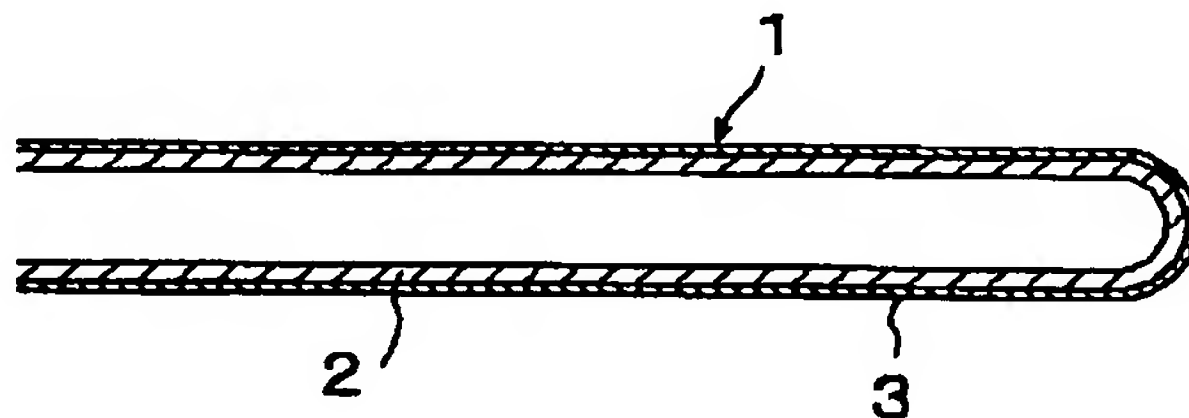
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電対用保護管及びその製造方法並びにこの保護管を用いた温度測定方法

(57)【要約】

【課題】1000～1800℃、特に1400℃以上の高温雰囲気での使用は勿論、温度の上昇、降下温度の変化が激しい測温条件下での使用においても割れ等を引き起す虞れがない耐熱衝撃性に優れ、装置の延命を可能にした熱電対用の保護管及びその製造方法並びにこの保護管を用いた温度測定方法を提供する。

【解決手段】管本体2をPBNにより形成することにより、1000～1800℃、特に1400℃以上の温度に対する耐熱性と耐熱衝撃性を向上させた。又、管本体2の表面にPG製の保護膜3を形成して備えることにより、前述の耐熱性と耐熱衝撃性を更に有効且つ効果的に向上させたことである。又、PBN製の管本体2及びPG製の保護膜3を化学的気相成長法(CVD法)で形成することにより、1400℃以上の温度に十分に耐える耐熱性と耐熱衝撃性に優れた安定な緻密質の管本体2及び保護膜3を製造、つまり、熱電対A用の保護管1を製作し得るようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 パイロリティックボロンナイトライドにより管本体を形成したことを特徴とする熱電対用保護管。

【請求項2】 請求項1記載の管本体の表面に、パイロリティックグラファイトにより形成した保護膜を備えたことを特徴とする熱電対用保護管。

【請求項3】 パイロリティックボロンナイトライドからなる管本体を化学的気相成長法で形成することを特徴とする熱電対用保護管の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の管本体の表面に、パイロリティックグラファイトからなる保護膜を化学的気相成長法で形成して備えることを特徴とする熱電対用保護管の製造方法。

【請求項5】 フッ化物系単結晶を製造する単結晶製造装置に設置される熱電対用の保護管であって、管本体をパイロリティックボロンナイトライドで形成した保護管を用いて原料溶解時若しくは単結晶育成時の装置内の温度を測定することを特徴とするフッ化物系単結晶製造時の温度測定方法。

【請求項6】 請求項5記載の管本体の表面に、パイロリティックグラファイトを用いて形成した保護膜を備えた保護管を用いて原料溶解時若しくは単結晶育成時の装置内の温度を測定することを特徴とするフッ化物系単結晶製造時の温度測定方法。

【請求項7】 請求項5又は6記載のフッ化物系単結晶を引き上げ法又はブリッジマン法を用いて製造する際に、原料溶解時若しくは単結晶育成時の装置内の温度を測定することを特徴とするフッ化物系単結晶製造時の温度測定方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電対用保護管に係り、特に引き上げ法やブリッジマン法によってフッ化物系の単結晶を単結晶製造装置により製造する際に、原料溶解時若しくは単結晶育成時の炉内の温度を測定するために使用される熱電対用の保護管に関する。

【0002】

【従来の技術】この種の熱電対用保護管は、主にモリブデン(Mo)やアルミナ(Al_2O_3)によって作られている。即ち、モリブデンやアルミナは、フッ化物系単結晶の原料溶解時での真空雰囲気中における反応やカーボン(C)との反応を抑止し、高温での耐熱性等に優れた特性を有する等の理由から保護管の材料として主に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし乍ら、保護管の材料としてモリブデンを用いた場合、その特性(強度等)を発揮し得る温度は実質的に1300℃程度であり、1300℃が使用限界温度、つまり耐用温度とされる。従って

1300℃以上、特に1400℃以上の高温に長時間晒されると、劣化が生じたり、熱衝撃により欠けてしまう現象を引き起し易い。即ち、1400℃を越える高温雰囲気中では耐熱性に難点を有し、使用は不可能となる。又、このモリブデンやアルミナは上昇、降下温度の変化が激しい測温条件下、例えば1時間当たりの温度変化 ΔT (℃)が200℃を越えるような温度変化が起る測温条件下では熱衝撃による割れを短時間で引き起こし易い等の耐熱衝撃性においても難点を有する材料である。

【0004】従って、モリブデンやアルミナにより作製されている従来の熱電対用の保護管は、1400℃を越える温度から受ける熱衝撃により劣化して欠けてしまったり、1時間当たりの温度変化 ΔT (℃)が200℃を越える急冷・急熱が繰り返される過酷な測温条件下での使用においては熱衝撃による割れを引き起こす等の耐熱衝撃性において難点があり、短期間で交換・廃棄処分せざる得なかった。

【0005】本発明はこの様な従来事情に鑑み、長年に亘る研究を重ねてきた結果、1000～1800℃、特に1400℃以上の温度に対する耐熱性に優れ、しかもその温度の変化が激しい過酷な測温条件下での使用においても割れ等を引き起こさない耐熱衝撃性にも優れた特性を有するパイロリティックボロンナイトライドに着目して本発明に至ったものであり、その目的とする処は、1000～1800℃、特に1400℃以上の高温雰囲気での使用は勿論、温度の上昇、降下温度の変化が激しい測温条件下での使用においても割れ等を引き起こす虞れがない耐熱衝撃性に優れ、装置の延命を可能にした熱電対用の保護管及びその製造方法並びにこの保護管を用いた温度測定方法を提供することにある。

【0006】

【課題を達成するための手段】課題を達成するための本発明の熱電対用保護管は、パイロリティックボロンナイトライドにより管本体を形成することにより、1000～1800℃、特に1400℃以上の温度に対する耐熱性と耐熱衝撃性を向上させたことである。更に、本発明の保護管では上記管本体の表面に、パイロリティックグラファイトからなる保護膜を形成して備えることにより、前述の耐熱性と耐熱衝撃性を更に有効且つ効果的に向上させたことである。

【0007】又、本発明の熱電対用保護管の製造方法は、パイロリティックボロンナイトライドを用いた化学的気相成長法で管本体を形成する。即ち、化学的気相成長法により1000～1800℃、特に1400℃以上の温度に対する十分な耐熱性と耐熱衝撃性とを有する安定な緻密質のパイロリティックボロンナイトライド製管本体を得られるようにしたことである。更に、本発明の製造方法では上記管本体の表面に、パイロリティックグラファイト製の保護膜を化学的気相成長法で形成して備えることにより、前述の様にしたことである。

【0008】又、本発明の熱電対用保護管を用いた温度測定方法は、フッ化物系単結晶を製造する単結晶製造装置に設置される熱電対用の保護管であって、管本体をパイロリティックボロンナイトライドで形成した保護管を用いて原料溶解時若しくは単結晶育成時の装置内の温度を測定するようにしたことである。更に、本発明の温度測定方法では上記管本体の表面に、パイロリティックグラファイトを用いて形成した保護膜を備えた保護管を用いて原料溶解時若しくは単結晶育成時の装置内の温度を測定するようにしたことである。更に又、上記のフッ化物系単結晶を引き上げ法又はブリッジマン法を用いて製造する際に、原料溶解時若しくは単結晶育成時の装置内の温度を測定するようにしたことである。ここで、フッ化物系単結晶としては特に限定されるものではないが、代表的なものとしてフッ化カルシウム (CaF_2) 単結晶が挙げられる。又、このフッ化物系単結晶の原料溶解時の雰囲気中の温度を測定する場合、若しくは単結晶育成時の装置内の温度を測定する場合には装置の加熱炉内に保護管を突き出させて行なうものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の実施の具体例を図面に基づいて説明する。図1は本発明に係る熱電対A用保護管1の実施形態の一例を示した断面図であり、管本体2をパイロリティックボロンナイトライド（以後、PBNと言う）で形成することにより、1000～1800℃、特に1400℃以上の高温領域における熱による劣化を防ぎ、又、温度が急激に上昇、そして降下する急熱急冷サイクルに対しても十分耐えられる耐熱衝撃性を付与してなる。又、本発明では前述のPBN製の管本体1の表面に、パイロリティックグラファイト（以後、PGと言う）を用いて形成した保護膜3を備えることで、前述の耐熱性、耐熱衝撃性をより効果的に向上させるようにしてなる。

【0010】前記管本体2をPBNを用い、保護膜3をPGを用いて夫々製作する場合の製造方法としては特に限定されるものではないが、その代表的なものとして化学的气相成長法（以後、CVD法と言う）が挙げられる。

【0011】因みに、本発明の保護管1を用いて製作された熱電対Aが使用される単結晶製造装置Bは図2に例示したように、高真空雰囲気中に保持される加熱炉4（高圧チャンバーとも言う）の炉内底部に単結晶育成坩堝5を支持台6を介して立設し、この単結晶育成坩堝5の回りに加熱ヒーター7を同芯状に配設して、前記育成坩堝5内に收容された単結晶原料を溶解した後に、該原料溶液Xの単結晶化を育成坩堝5の底部から上部に向けて徐々に進行する単結晶の成長を、炉壁の所要の場所に設置した数ヶ所の熱電対Aにより測定しながら加熱ヒーター7による炉内温度分布を調整、制御することによりコントロールするようになっている。

【0012】次に、本発明保護管1のPBN製の管本体2をCVD法により製造する製造方法の一例について説明す

ると、三塩化硼素 (BCl_3) とアンモニア (NH_3) と高温、減圧下で反応させることにより形成するものである。この時の製造条件としては特に限定せれるものではないが、例えば反応温度と圧力を1800℃以上、10Torr以下の条件下で行なうことが望ましい。その理由は、反応温度が1800℃より低いと空気中の水分や酸素に対して不安定なBN若しくはBNの前駆体が生成されることとなり、1800℃以上であると安定なBNが生成されることとなるからである。一方、反応圧力が10Torrより高いと飽和蒸気圧との関係から粉状の生成物になってしまうからであり、10Torr以下の低い減圧下であると安定したBN膜が生成されるからである。従って、反応温度と圧力を1800℃以上、10Torr以下の条件下で三塩化硼素とアンモニアとを反応させることにより空気中で安定な緻密質のBN膜が得られる。このBN膜が耐熱性、耐熱衝撃性、高温強度に優れ、更には耐酸化性においても優れた特性を有する高純度のPBNである。

【0013】而して、本発明ではこの様な反応特性を利用した黒鉛等の鋳型上でのCVD法により一定の厚さを有する円筒状に形成するものである。

【0014】次に、実施例1乃至2を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではないことを始めに述べておく。

【0015】実施例1

PBN製の管本体2のみからなる保護管1と、PBN製の管本体2の表面にPG製の保護膜3を備えたPBN/PG製の保護管1とを前述した反応特性を利用したCVD法により夫々作製した。この時のPBN製保護管1の場合では直径を10mm、管壁厚さを1.0mmとした。そして、PBN/PG製の保護管1の場合では直径を10mm、管壁厚さを1.0mmとし、保護膜3の膜厚を0.02mmとした。この様にして作製した夫々の保護管を用いて製造した熱電対を図2に例示したフッ化物系単結晶、例えば代表的なものとして挙げるとフッ化カルシウム (CaF_2) 単結晶を製造する単結晶製造装置Bの加熱炉の炉壁に組み込み設置せしめて炉内の温度を変化させる保護管の耐熱試験を行なった。この時、炉内の圧力を 10^{-5} Torr以下に設定した。その結果を表1に示す。比較品として前述の反応特性と同様の条件で作製したMo製の保護管を用いて製作した熱電対を炉壁に組み込み設置せしめて同様に行なった。

【0016】

【表1】

温度 (℃)	Sub/Mo	Sub/PBN	Sub/PBN/PG
1.200	変化無し	変化無し	変化無し
1.300	変化無し	変化無し	変化無し
1.400	劣化	変化無し	変化無し
1.500	—	変化無し	変化無し
1.600	—	変化無し	変化無し

【0017】表1から明らかなように、比較品のMo製保護管は1400℃を境に劣化が始まることが確認された。こ

れに対し、本発明品のPBN製の管本体2のみからなる保護管1と、PBN製の管本体2の表面にPG製の保護膜3を備えたPBN/PG製の保護管1には変化が見られず、この変化は1600℃の高温領域それ以上の1800℃に達しても見られないことが確認された。従って、本発明品のPBN製とPBN/PG製の両保護管1は1400℃を越える温度から受ける熱衝撃により十分に耐える耐熱性に優れていることが分かる。

【0018】実施例2

実施例1と同様に作製したPBN製の管本体2のみからなる保護管1と、PBN製の管本体2の表面にPG製の保護膜

3を備えたPBN/PG製の保護管1とを同様に単結晶製造装置の加熱炉の炉壁に組み込み設置せしめて、フッ化カルシウム単結晶を製造する際の1時間当たりの炉内温度の変化(上昇、降下温度)を定めて耐熱衝撃試験を行なった。この時、炉内の圧力を実施例1と同様に10⁻⁵Torr以下に設定した。その結果を表2に示す。比較品として前述の実施例1と同様の条件で作製したMo製の保護管とAl₂O₃製の保護管を夫々用いて製作した熱電対を炉壁に組み込み設置せしめて同様に行なった。

【0019】

【表2】

1時間当たりの温度ΔT(℃)変化	Sub/Mo	Sub/Al ₂ O ₃	Sub/PBN	Sub/PBN/PG
100	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
200	割れ発生	割れ発生	変化無し	変化無し
300	—	—	変化無し	変化無し
400	—	—	変化無し	変化無し
500	—	—	変化無し	変化無し

【0020】表2から明らかなように、比較品のMo製の保護管とAl₂O₃製の保護管は1時間当たりに200℃の急冷・急熱が繰り返される過酷な温度変化ΔT(℃)が起ると、その熱衝撃による割れが見られた。これに対し、本発明品のPBN製の管本体2のみからなる保護管1と、PBN製の管本体2の表面にPG製の保護膜3を備えたPBN/PG製の保護管1は割れ等の変化が見られず、この変化は1時間当たりに500℃の急冷・急熱が繰り返される更に過酷な温度変化ΔT(℃)が起きた場合でも見られないことが確認された。従って、本発明品のPBN製とPBN/PG製の両保護管1は1時間当たりの温度変化ΔT(℃)が200℃を越える急冷・急熱が繰り返される過酷な測温条件下での使用においては熱衝撃による割れを引き起こす等の変化が無い耐熱衝撃性に優れていることが分かる。

【0021】

【発明の効果】本発明は叙上の如く構成してなることから下記の作用効果を奏する。

①. 本発明では熱電対用保護管の管本体をパイロリティックボロンナイトライドにより形成してなることから、従来のモリブデンやアルミナ製保護管に比べて1000~1800℃、特に1400℃以上の温度に十分に耐える耐熱性と耐熱衝撃性に優れた熱衝撃に強い熱電対用保護管となる。それにより、1400℃以上の高温雰囲気での使用における熱衝撃により短期間で劣化して欠けたり、1時間当たりの温度変化ΔT(℃)が200℃を越える温度の急冷・急熱が繰り返される過酷な測温条件下での使用においても割れ等を引き起す虞れがなくなる。

【0022】②. 又、本発明では前述した管本体の表面に、パイロリティックグラファイトからなる保護膜を形

成して備えてなることから、前述の耐熱性と耐熱衝撃性を更に有効且つ効果的に向上させることができる。それにより、従来のモリブデンやアルミナ製保護管を用いた測定が不可能とされていた1400℃、それ以上の高温雰囲気における温度の測定が可能となることから、例えば1500℃と言う高い温度雰囲気中で製造されるフッ化物系単結晶の原料溶解時若しくは単結晶育成時の装置内温度の測定に使用することができる等、従来の熱電対用保護管よりも広範囲の分野において使用が可能となる。

【0023】③. 又、本発明では前述した管本体及び保護膜を化学的気相成長法で形成したことから、1000~1800℃、特に1400℃以上の温度に対する十分な耐熱性と耐熱衝撃性とを有する安定な緻密質の管本体及び保護膜を製造し得る。つまり、1400℃以上の温度に対する耐熱性、耐熱衝撃性、高温強度に優れ、更には耐酸化性においても優れた特性を有する高純度の熱電対用保護管を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

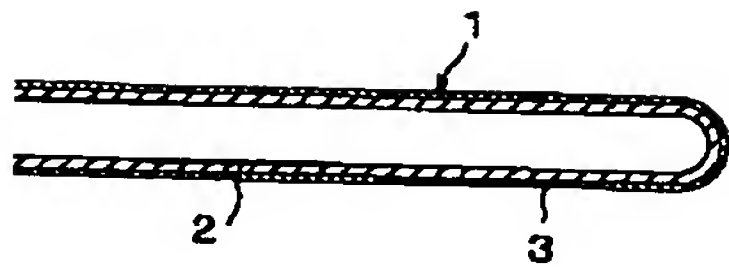
【図1】 本発明熱電対用保護管の実施形態の一例を示した断面図

【図2】 同保護管を用いて製作した熱電対を、フッ化物系単結晶を製造する単結晶製造装置に組み込み設置せしめた状態の使用の一例を示した断面図

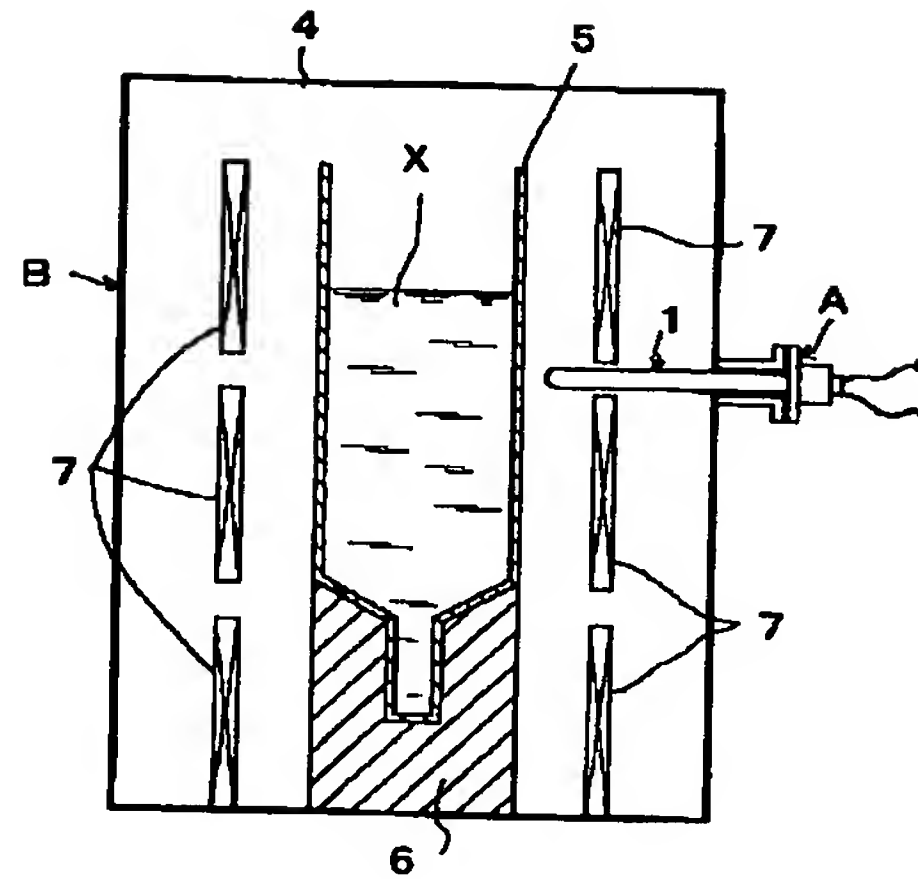
【符号の説明】

- 1：保護管
- 2：管本体
- 3：保護膜
- 4：加熱炉
- 5：単結晶育成坩堝
- 6：支持台
- 7：加熱ヒーター
- A：熱電対
- B：単結晶製造装置

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C 3 0 B 15/20

29/12

G 0 1 K 7/02

F I

C 3 0 B 15/20

29/12

G 0 1 K 7/02

ターマート (参考)

C

Fターム(参考) 2F056 BP06 KC01 KC06 KC07 KC11
KC18

4G077 AA02 BE02 CD01 CF10 EH06

MB02 MB33 PF53

4K030 AA03 AA07 AA13 BA27 BA39

CA05 CA16 FA10 LA01 LA11